

## METHOD FOR REGENERATING PROCESSING AGENT FOR SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

Patent Number: JP10288829

Publication date: 1998-10-27

Inventor(s): YANAGISAWA HIROYUKI

Applicant(s): KONICA CORP

Requested Patent: ☐ JP10288829

Application Number: JP19970098998 19970416

Priority Number(s):

IPC Classification: G03C5/31; G03C5/00; G03C5/26; G03C5/395

EC Classification:

Equivalents:

---

### Abstract

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To greatly decrease a waste processing liquid in processing of photosensitive materials by forming the waste processing liquid to powder, adding the components decreased by processing thereto and forming the liquid again to a solid processing agent.

**SOLUTION:** The waste developer and waste fixer, from which silver ions or halogen ions are removed and which are sent to a secondary regenerated liquid layer 5, are sent to an evaporation pipe 10 where the pressure is reduced by a vacuum pump 11. These liquids are cooled in a cooling tower 12 under a reduced pressure and water is recovered. On the other hand, the evaporation residues formed in the evaporation pipe 10 pass a transporting pipe 7 and is heated and dried by the heat sent from a heat source 16 by a heating pipe 9, by which the powder is formed. The powder is recovered into a powder transporting pipe 17 and a regenerated processing agent powder receiving tank 18. The powdered residues after the moisture is removed by the vacuum evaporation from the waste processing liquid are replenished with the constitution components consumed by the processing in accordance with the results of the analysis of the components included therein and are again solidified to the processing agent.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-288829

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 C 5/31  
5/00  
5/26  
5/395

5 2 0

G 0 3 C 5/31  
5/00 A  
5/26 5 2 0  
5/395

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-98998

(22) 出願日 平成9年(1997)4月16日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 柳澤 宏幸

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料用処理剤の再生方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、感光材料の処理において処理廃液が大幅に低減できる処理方法及び処理剤の再生方法を提供することである。

【解決手段】 固体処理剤を溶解して調製した処理液でハロゲン化銀写真感光材料を処理した後、処理剤を再生する方法において、処理廃液を粉末化し、処理により減少した成分を追加して再び固体処理剤とすることを特徴とする処理剤の再生方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体処理剤を溶解して調製した処理液でハロゲン化銀写真感光材料を処理した後、処理剤を再生する方法において、処理廃液を粉末化し、処理により減少した成分を追加して再び固体処理剤とすることを特徴とする処理剤の再生方法。

【請求項 2】 前記処理剤の再生方法において、現像廃液からハロゲンイオンを除いた後、減圧蒸留により水を除去し廃液を粉末化することを特徴とする現像剤の再生方法。

【請求項 3】 前記処理剤の再生する方法において、定着廃液から銀イオン及びハロゲンイオンを除いた後、減圧蒸留により水を除去し廃液を粉末化することを特徴とする定着剤の再生方法。

【請求項 4】 請求項 2 又は請求項 3 において、減圧蒸留により回収した水を処理剤の溶解、希釈及び／又は渡りラック洗浄用水として再利用することを特徴とする処理剤の再生方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀写真感光材料（以下、単に感光材料ともいう）用固体処理剤の再生方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】白黒感光材料の処理は、一般に感光材料を露光後、現像、定着、水洗、乾燥からなる工程で処理される。自動現像機を用いたこれらの処理方法においては、現像工程で用いられる現像液、定着工程で用いられる定着液は一定量の感光材料の処理ごとに一定量の現像補充液、定着補充液が補充され処理される。

【0003】近年、感光材料の処理方法は、公害負荷削減の立場から、処理補充液の低減化が急速に進んでいる。補充量の削減は、感光材料の処理に伴い発生する廃液量が削減できる利点がある。

【0004】しかし、廃液量が削減されても、近年の感光材料の大量処理では廃液量は多くなり、かつ公害防止法に伴う諸法令により廃液回収コストが嵩む問題がある。一方、廃液量の少ない処理でも、下水道法の規定で廃液を下水道に流せない場合、回収業者に渡すまでの期間廃液を保管しておく必要があり、その保管スペースの確保が必要になる。

【0005】このような点から、廃液をさらに削減するために、廃液を再生し、利用する方法が知られているが、現像液を再生した場合、安定した処理を行うのは困難であり、熟練した人手を要するなどの欠点があった。

【0006】感光材料の処理剤は、保管の簡便性や作業性の向上などの点から、従来の濃縮液体状の処理剤から固体の処理剤に変わりつつあり、しかも固体処理剤は、その成分として固体原料を用いるという制限があるため、原料コストが液体の原料に比して高くなるという欠

点がある。

【0007】従って、感光材料の処理において、処理廃液が大幅に低減できる処理方法及び処理液の再利用が望まれていた。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、感光材料の処理において処理廃液が大幅に低減できる処理方法及び処理剤の再生方法を提供することである。

## 【0009】

10 【課題を解決するための手段】本発明の目的は下記の構成で達成される。

【0010】1. 固体処理剤を溶解して調製した処理液でハロゲン化銀写真感光材料を処理した後、処理剤を再生する方法において、処理廃液を粉末化し、処理により減少した成分を追加して再び固体処理剤とすることを特徴とする処理剤の再生方法。

20 【0011】2. 前記処理剤の再生方法において、現像廃液からハロゲンイオンを除いた後、減圧蒸留により水を除去し廃液を粉末化することを特徴とする現像剤の再生方法。

【0012】3. 前記処理剤の再生方法において、定着廃液から銀イオン及びハロゲンイオンを除いた後、減圧蒸留により水を除去し廃液を粉末化することを特徴とする定着剤の再生方法。

【0013】4. 2 又は 3 において、減圧蒸留により回収した水を処理剤の溶解、希釈及び／又は渡りラック洗浄用水として再利用することを特徴とする処理剤の再生方法。

【0014】本発明を具体的に説明する。

30 【0015】本発明に用いられる処理剤は、固体処理剤又は処理剤中の成分が常温で固体である必要がある。即ち、廃液中に常温で液体の成分が含まれていると廃液中の水分を完全に除去しても粉末化することができないからである。

【0016】本発明の処理剤の再生方法は、廃液から水を除去する前に、銀イオン、ハロゲン化物イオンを除くために電気分解装置（以下、電解装置）、電気透析装置が用いられる。

40 【0017】これらの電解装置、電気透析装置は当業界においてこの目的に用いられるものであれば任意の装置、条件による方法でよく、例えば特開昭 5 1 - 2 6 5 4 2 号、同 5 1 - 8 1 4 3 号、同 5 1 - 8 4 6 3 6 号、同 5 1 - 8 5 7 7 2 号、同 5 1 - 9 7 4 3 2 号、同 5 1 - 9 8 0 2 7 号、同 5 2 - 5 6 0 8 2 号、同 5 2 - 1 4 6 2 3 6 号、同 5 3 - 7 2 3 9 号、同 5 3 - 3 7 0 1 5 号、同 5 3 - 4 6 7 3 2 号、同 5 3 - 6 0 3 7 1 号、同 5 3 - 1 4 9 3 3 号、同 5 4 - 9 6 9 2 号、同 5 4 - 1 7 3 4 1 号、同 5 4 - 1 9 7 4 1 号等に記載電解装置、処理条件が挙げられる。

50 【0018】感光材料の処理においては、銀イオン及び

ハロゲンイオンを除くことにより感光材料の現像及び定着を抑制されることを防ぐことができる。

【0019】本発明の感光材料用処理剤の再生方法に用いられる銀イオン及びハロゲンイオンの除去方法について図1を用いて説明する。

【0020】本装置は処理廃液受槽1、電解装置2、一次再生液槽3、電気透析槽4、二次再生液槽5、加熱管9、蒸発管10、真空ポンプ11、冷却管12、脱気管13、クリーニングタワー14、受水槽15、熱源16、粉体輸送管17、再生処理剤粉末受槽18から成っており、これらは一連のラインとしてポンプ6、輸送管7及びバルブ8により接続されている。

【0021】電気透析装置4はイオン交換膜を含み、該イオン交換膜に一定の電圧を与えることにより選択的にハロゲンイオンが除去される。

【0022】即ち、自動現像機の処理槽からオーバーフローした処理廃液は、処理廃液受槽1に一旦貯留され、ポンプ6、輸送管7及びバルブ8を経て電解装置2、一次再生液層3を経て電気透析装置4に送られハロゲンイオン及び銀イオンが除かれ二次再生液層5に送られる。

【0023】電解装置2は陽極としてカーボン、陰極としてステンレス製回転ドラムを装備しており、該ドラムの回転速度は通常50～100rpm、かつ定着液成分の分解を防ぐために1.5～2.0Vの電圧が負荷される。液温は20～25℃に保持される。通常銀回収後の定着液の残留銀濃度は0.5～1.0g/リットルである。

【0024】このようにして二次再生液層5に送られた銀イオン又はハロゲンイオンが除去された現像廃液及び定着廃液は、蒸発管10に送られ、真空ポンプ11により減圧され、減圧下クーリングタワー12で冷却され水が回収される。

【0025】一方、蒸発管10で生成する蒸発残渣は輸送管7を通り加熱管9で熱源16から送られる熱により過熱、乾燥して粉体とし、粉体輸送管17、再生処理剤粉末受槽18に回収される。

【0026】なお、現像及び定着廃液を上記の電解装置、電気透析装置で処理する前に、廃液中に含まれる塵芥をフィルター等で濾過し取り除くことが好ましい。

【0027】本発明において、処理廃液から水を除去する手段としては、上記真空蒸発が好ましく、真空装置としては真空ポンプの他、エゼクター等任意の装置を用いることができる。

【0028】真空蒸発により発生した水蒸気は冷却し、再び水として取り出し水洗水及び／又は渡りラック洗浄水として用いるのが好ましい。これにより感光材料の処理に必要とする水量の削減が図られる。

【0029】処理廃液から真空蒸発によって水分が除去され粉末化された残渣は、その中に含まれる成分の分析結果にもとづいて、処理によって消費された構成成分を

補充して、再び固体化して処理剤とする。

【0030】粉末化された処理廃液に含まれる成分の分析は、高速液体クロマトグラフィー、電気滴定及びスペクトル分析などの通常の分析法を用いて現像廃液、定着廃液の分析を行うことができる。この成分分析においては、現像主薬、定着主薬、カブリ防止剤及びpH調整剤の分析が重要である。即ち、これらの成分が現像及び定着性能にとって重要であるためである。

【0031】本発明により再生された現像液及び定着液は、新しい現像液、定着液と同様に使用することができ、当業者によってよく知られた各種の処理装置と手法に用いることができる。

【0032】本発明に用いられる現像液のpHは9.5～10.5であることが好ましく、pH9.5未満では現像性が悪く十分な濃度とガンマが得られず、またpH10.5を越えると経時のpH変動が大きく処理安定性が劣化し、カブリも増大する。

【0033】現像及び定着液の補充法としては、補充タンク中で固体现像補充剤に希釈水を加えて溶解し調製した現像補充液を処理量情報に基づいて補充することが好ましい。補充量としては50～200ml/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0034】現像及び定着液を固体化するには、濃厚液又は微粉ないし粒状写真処理剤と水溶性結着剤を混練し成型するか、仮成型した現像及び定着剤の表面に水溶性結着剤を噴霧したりすることで被覆層を形成する等、任意の手段が採用できる（特開平4-29136号、同4-85535号、同4-85536号、同4-85533号、同4-85534号、同4-172341号参照）。

【0035】好ましい錠剤の製造法としては粉末状の固体现像及び定着剤を造粒した後、打錠工程を行い形成する方法である。単に固体现像及び定着剤成分を混合し打錠工程により形成された固体现像及び定着剤より溶解性や保存性が改良され結果として写真性能も安定になるという利点がある。

【0036】錠剤形成のための造粒方法は転動造粒、押し出し造粒、圧縮造粒、解砕造粒、攪拌造粒、流動層造粒、噴霧乾燥造粒等公知の方法を用いることが出来る。錠剤形成は、得られた造粒物の平均粒径のものを混合し、加圧圧縮する際、成分の不均一化、いわゆる偏析が起こりにくいという点で、100～800μmのものをを用いることが好ましく、より好ましくは200～750μmである。更に粒度分布は造粒物粒子の60%以上が±100～150μmの偏差内にあるものが好ましい。次に得られた造粒物を加圧圧縮する際には公知の圧縮機、例えば油圧プレス機、単発式打錠機、ロータリー式打錠機、プリケットティングマシンを用いることが出来る。加圧圧縮されて得られる固体现像および定着剤は任意の形状を取ることが可能であるが、生産性、取扱性

の観点から又はユーザーサイドで使用する場合の粉塵の問題からは円筒型、いわゆる錠剤が好ましい。

【0037】更に好ましくは造粒時、各成分毎、例えばアルカリ剤、還元剤、保恒剤等を分別造粒することによって更に上記効果が顕著になる。

【0038】錠剤現像剤及び定着剤の製造方法は、例えば、特開昭51-61837号、同54-155038号、同52-88025号、英国特許1213808号等に記載される一般的な方法で製造できる。更に顆粒処理剤は、例えば、特開平2-109042号、同2-109043号、同3-39735号及び同3-39739号等に記載される一般的な方法で製造できる。更にまた粉末処理剤は、例えば、特開昭54-133332号、英国特許725,892号、同729,862号及びドイツ特許3,733,861号等に記載されるが如き一般的な方法で製造できる。

【0039】上記の固体現像および定着剤の嵩密度は、その溶解性の観点と、本発明の効果の点から錠剤である場合1.0~2.5g/cm<sup>3</sup>が好ましく、1.0g/cm<sup>3</sup>未満であると得られる固形物の強度の点で、2.5g/cm<sup>3</sup>を越えると得られる固形物の溶解性の点で好ましくない。固体現像および定着剤が顆粒又は粉末である場合嵩密度は0.40~0.95g/cm<sup>3</sup>のものが好ましい。

【0040】固体錠剤は現像剤及び定着剤の他、リンス剤等の写真用処理剤に用いられるが、写真性能を安定化させる効果が大きいのは現像剤である。

【0041】更に、固体現像剤及び固体定着剤はある1部の成分のみ固体化することもできるが、より好ましくは該現像及び定着剤の全成分が固体化されていることである。各成分は別々の固体現像および固体定着剤として成型され、同一包装されていることが望ましい。又別々の成分が定期的にくり返し投入される順番に包装されていることも望ましい。

【0042】処理量情報に応じて処理液を補充する補充法においては、現像槽の他、各処理槽に補充する処理液全てを固体処理剤として形成することが好ましい。補充水が必要な場合には、処理量情報又は別の補充水制御情報に基づき補充水が補充される。この場合処理槽に補充する液体は補充水のみとすることが出来る。つまり、補充が必要な処理槽が2種類以上の複数であった場合に、補充水を共有することによって補充用液体を貯留するタンクは1つで済み、自動現像機のコンパクト化が図れる。補充水タンクは外部に外置きでも、自動現像機に内蔵してもよく、内蔵するのは省スペース等の点からも好ましい。

【0043】本発明の現像剤中には、現像主薬として特開平4-15641号、特開平4-16481号などに記載のジヒドロキシベンゼン類、アミノフェノール類、ピラゾリドン類の他、特開平5-165161号記載の

レダクトン類が用いられるが、特にレダクト類（例えば、アスコルビン酸（塩）、エルソルビン酸（塩）等）が好ましい。

【0044】また、現像剤中には、保恒剤として特開平6-138591号記載の亜硫酸塩の他、有機還元剤を保恒剤として用いることができる。その他に特願平4-586323号記載の硬膜剤の重亜硫酸塩付加物を用いることができる。また銀スラッジ防止剤として特開平5-289255号、特開平6-308680号（一般式〔4-a〕〔4-b〕）記載の化合物を添加することも好ましい。シクロデキストリン化合物の添加も好ましく、特開平1-124853号記載の化合物が特に好ましい。

【0045】現像剤にはアミン化合物を添加することもでき、米国特許4,269,929号記載の化合物が特に好ましい。

【0046】現像剤には、緩衝剤を用いることが必要で、緩衝剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ酸）、四ホウ酸カリウム、 $\alpha$ -ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、 $\alpha$ -ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）等を挙げることができる。

【0047】現像促進剤としては、公知のチオエーテル系化合物、 $p$ -フェニレンジアミン系化合物、4級アンモニウム塩類、 $p$ -アミノフェノール類、ポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニル-3-ピラゾリドン類、ヒドラジン類、メソイオン型化合物、イオン型化合物、イミダゾール類等を必要に応じて添加することができる。

【0048】カブリ防止剤としては、沃化カリウムの如きアルカリ金属ハロゲン化合物及び有機カブリ防止剤が使用できる。有機カブリ防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、6-ニトロベンゾイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリル-ベンゾイミダゾール、2-チアゾリルメチル-ベンゾイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを例として挙げることができる。

【0049】その他ステイン防止剤、スラッジ防止剤、重層効果促進剤等各種添加剤を用いることができる。

【0050】処理に先立ち、スターターを添加することも好ましく、スターターを固体化して添加することも好ましい。スターターとしてはポリカルボン酸化合物の如

き有機酸の他にKBrの如きアルカリ金属のハロゲン化合物や有機抑制剤、現像促進剤が用いられる。

【0051】本発明に使用される定着液は定着剤としては、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどの定着剤を含有した定着液を用いることができ、これらのうち定着速度の点でチオ硫酸アンモニウムとチオ硫酸ナトリウムが70/30の重量比が好ましい。これらの定着剤は一般には約0.1~6モル/リットルの量で用いられる。

【0052】定着剤には硬膜剤として水溶性アルミニウム塩を含んでいてもよく、さらに塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、カリ明礬などが挙げられる。

【0053】定着剤にはリンゴ酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸或はそれらの誘導体を、単一又は組み合わせて使用することができる。これらの化合物は定着液1リットル当たり0.01モル以上含有するのが有効で、0.05~0.3モルが特に有効である。

【0054】定着液のpHは3.8以上が好ましく、より好ましくは4.2~7.0を有するものが好ましい。定着硬膜或は亜硫酸臭気などを考慮すると4.3~4.8がより好ましい。

【0055】その他、定着剤には公知の化合物を添加できる。pH緩衝剤、硬膜剤、保恒剤などが添加でき、その他に硬膜剤として重亜硫酸塩付加物や公知の定着促進剤も用いることができる。

【0056】現像、定着処理が済んだ感光材料は、続いて水洗又は安定化処理される。水洗又は安定化処理は、ハロゲン化銀写真感光材料1m<sup>2</sup>当たり3リットル以下の補充量(0も含む。即ち溜め水水洗で行うことができる)で節水処理が可能となるのみでなく、自動現像機設置の配管を不要とすることができる。

【0057】水洗を少量の水で行う場合は、特開昭63-18350号、同62-287252号などに記載のスクイブローラーの洗浄槽を設けることがより好ましい。

【0058】また、少量の水での水洗時に問題となる公害負荷低減のために、種々の酸化剤添加やフィルター濾過を組み合わせてもよい。さらに水洗又は安定化浴に防黴手段を施した水を処理に応じて補充することによって、生ずる水洗水又は安定化浴からのオーバーフロー液の1部又は全部は特開昭60-235133号に記載されているように、その前の処理工程である定着能を有する処理液に利用することもできる。

【0059】又、少量水洗時に発生し易い水泡ムラ防止及び/又はスクイブローラーに付着する処理剤成分が、処理されたフィルムに転写することを防止するために水溶性界面活性剤や消泡剤を添加してもよい。又、感光材料から溶出した染料による汚染防止に、特開昭63-163456号記載の色素吸着剤を水洗槽に設置してもよい。又、前記水洗処理に続いて安定化処理する場合もあ

り、その例として特開平2-201357号、同2-132435号、同1-102553号、特開昭46-44446号などに記載の化合物を含有した浴を感光材料の最終浴として使用してもよい。この安定浴にも必要に応じてアンモニウム化合物、Bi、Alなどの金属化合物、蛍光増白剤、膜pH調節剤、硬膜剤、殺菌剤、防黴剤、アルカノールアミンや界面活性剤を加えることができる。

【0060】水洗工程もしくは安定化工程に用いられる水としては水道水のほか脱イオン処理した水やハロゲン、紫外線殺菌灯や各種酸化剤(オゾン、過酸化水素、塩素酸塩など)等によって殺菌された水を使用することができる。

#### 【0061】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する、なお、当然のことではあるが、本発明は以下に述べる実施例に限定されるものではない。

#### 【0062】実施例1

固体処理剤の調製

次に以下の操作(A)、(B)に従って固体現像用錠剤を作製した。

#### 【0063】操作(A)

エリソルビン酸3000gを市販のバンタムミル中で平均粒径10μmになるまで粉碎する。この微粉末に、亜硫酸ナトリウム3000g、亜硫酸カリウム2000g、1-フェニル-3-ピラゾリドン1000gを加えミル中で30分間混合して市販の攪拌造粒機中で室温にて約10分間、30mlの水を添加することにより造粒した後、造粒物を流動層乾燥機で40℃にて2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。このようにして調製した造粒物にポリエチレングリコール#6000を100g、25℃40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合した後、得られた混合物を菊水製作所(株)製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たりの充填量を3.64gにして圧縮打錠を行い、2500個の現像用錠剤A剤を作製した。

#### 【0064】操作(B)

ジエチレントリアミン5酢酸(DTPA)77.5g、炭酸カリウム4000g、5-メチルベンゾトリアゾール10g、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール7g、2-メルカプトヒポキサンチン5g、水酸化カリウム200g、N-アセチル-D、L-ペニシラミン3gを操作(A)と同様、粉碎、造粒する。水の添加量は300mlとし、造粒後、50℃で30分間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。このようにして得られた混合物を菊水製作所(株)製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たりの充填量を1.77gにして圧縮打錠を行い、2500個の現像用錠剤B剤を作製した。

【0065】次に以下の操作で定着用錠剤を作製した。

【0066】操作(C)

チオ硫酸アンモニウム／チオ硫酸ナトリウム(70/30重量比)14000g、亜硫酸ナトリウム1500gを粉碎した後、市販の混合機で均一に混合する。次に操作(A)と同様にして、水の添加量を500mlにして造粒を行う。造粒後、造粒物を60℃で30分間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。このようにして、調整した造粒物にN-ラウロイルアラニンナトリウム4gを添加し、25℃、40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて3分間混合する。次に得られた混合物を菊水製作所(株)社製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たりの充填量を6.32gにして圧縮打錠を行い、2500個の定着用錠剤C剤を作製した。

\*

現像液用スターター

氷酢酸

KBr

水を加えて1リットルとした。

【0069】上記の現像及び定着用固体処理剤を用いて、以下の方法で現像及び定着用スタート液を調製した。

【0070】現像液の処理開始(ランニング開始)時には現像用錠剤A剤412個、B剤824個を水に溶解、希釈水で希釈して16.5リットルに調製した。

【0071】現像液に対して上記スターター330mlを添加した液をスタート液として現像槽を満たし、定着槽には前記定着用錠剤C剤1154個、D剤721個を現像液同様に水に溶解、希釈水で希釈して16.5リットルに調製し定着槽に満たしてスタート状態とし、更に現像溶解槽及び定着溶解槽の各々片方に補充液として満たして処理を開始した。スターターを添加した現像液のpHは10.00であった。また、定着液のpHは4.40であった。

【0072】医療用X線フィルムSG-R(コニカ(株)製)に現像処理後の光学濃度が1.0となるように露光を施し、4ツ切りサイズ(245mm×305mm)を用いてランニングを行った。ランニングには自動現像機TCX-201(コニカ(株)社製)を用いてランニング処理した。

【0073】ランニング中は現像液溶解槽には感光材料0.62m<sup>2</sup>あたり上記A剤、B剤が各2個と水を76mlの割合で添加して、溶解槽から処理槽への現像液の補充量は感光材料0.62m<sup>2</sup>当たり80mlを補充した。A剤、B剤を38mlの水に溶解したときのpHは10.15であった。

【0074】定着溶解槽には感光材料1m<sup>2</sup>当たり200mlを補充した。感光材料0.62m<sup>2</sup>当たり上記C剤を2個とD剤を1個及び水を74mlの割合で溶解槽に添加し、溶解槽から処理槽への定着液補充量は感光材

\*【0067】操作(D)

ホウ酸1000g、硫酸アルミニウム・18水塩1500g、酢酸水素ナトリウム(氷酢酸と酢酸ナトリウムを等モル混ぜ乾燥させたもの)3000g、酒石酸200gを操作(A)と同様、粉碎、造粒する。水の添加量は100mlとし、造粒後、50℃で30分間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。このようにして、調整したものにN-ラウロイルアラニンナトリウム4gを添加し、3分間混合した後、得られた混合物を菊水製作所(株)社製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たりの充填量を4.562gにして圧縮打錠を行い、1250個の定着用錠剤D剤を作製した。

【0068】

120g

225g

料0.62m<sup>2</sup>当たり80mlを補充した。各処理剤1個に対して水の添加速度は処理剤の添加とほぼ同時に開始し処理剤の溶解速度におおよそ比例して10分間等速で添加した。このときの溶解は循環ポンプにより15リットル/minのスピードで循環させて溶解させた。なおこのときの溶解時間は現像液溶解槽1槽が7.5minで定着液溶解槽1槽が5.0minであった。

【0075】処理条件

現像	35℃	8.2秒
定着	33℃	5.0秒
水洗	常温	4.5秒
スクイズ	—	1.6秒
乾燥	40℃	5.7秒
計	—	30秒

現像廃液が10リットル溜まったところで、図1に示す処理液回収装置を用い現像廃液を粉末化した。この粉体を溶媒で抽出してエリソルビン酸、1-フェニル-3-ピラゾリドン、5-メチルベンゾトリアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールの含有量を高速液体クロマトグラフィーを用いて測定した。

【0076】また、粉体17.9gを水100mlに溶解してpHを測定し、所定のpHになるに必要な炭酸カリウムの量を求めた。

【0077】一方、定着廃液が10リットル蓄積した時点で、図1に示す処理液回収装置を用いて廃液を粉末化し、粉末サンプルからチオ硫酸イオンの残量を沃素滴定法で求め、チオ硫酸アンモニウム／チオ硫酸ナトリウム比(7:3)からチオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウムの消費量を算出した。また、アルミニウム含有量を重量方で分析して消費量を算出した。

【0078】また、粉体64.1gを水100mlに溶解し、所定のpHになるに必要な酢酸水素ナトリウム及

び酒石酸量を求めた。

\*【0080】

【0079】これらの分析結果及び補充薬剤量を表1、  
2に示す。

【表1】

\*

回収現像剤粉末消費化合物	分析値 (g/l)	補充量 (g/l)
エルソルビン酸	25.5	4.5
1-フェニル-3-ピラゾリドン	9.0	1.0
5-メチルベンゾトリアゾール	0.1	0.1
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	0.07	0.07
炭酸カリウム	—	10

【0081】

※ ※【表2】

回収定着剤粉末消費化合物	分析値 (g/l)	補充量 (g/l)
チオ硫酸塩×0.7 (チオ硫酸アンモニウム)	245.4	28.0
チオ硫酸塩×0.3 (チオ硫酸ナトリウム)	105.6	12.0
硫酸アルミニウム	43.4	9.0
硼酸	—	4.5
酢酸水素ナトリウム	—	18.0

【0082】再生固体現像剤の作製

現像廃液より回収した現像剤粉末3000gに表1記載の補充量に基づきエルソルビン酸75g、炭酸カリウム500g、1-フェニル-3-ピラゾリドン16.5g、5-メチルベンゾトリアゾール1.65g、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール1.16gを加え、ミル中で30分間混合して市販の撹拌造粒機中で室温にて約10分間、30mlの水を添加することにより造粒した後、造粒物を流動層乾燥機で40℃にて2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。このようにして調製した造粒物にポリエチレングリコール#6000を100g、25℃40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合した後、得られた混合物を菊水製作所(株)製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たりの充填量を5.41gにして圧縮打錠を行い、再生現像用錠剤を作製した。

★

★【0083】再生固体定着剤の作製

同様に、定着廃液より回収した定着剤粉末10600gに表2記載の補充量に基づきチオ硫酸アンモニウム/チオ硫酸ナトリウム(70/30重量比)660g、硫酸アルミニウムを149g、硼酸74.3g、炭酸水素ナトリウム297gを加え粉砕した後、市販の混合機で均一に混合する。次に操作(A)と同様にして、水の添加量を500mlにして造粒を行う。造粒後、造粒物を60℃で30分間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。このようにして、調製した造粒物にN-ラウロイルアラニンナトリウム4gを添加し、25℃、40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて3分間混合する。次に得られた混合物を菊水製作所(株)社製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たりの充填量を10.88gにして圧縮打錠を行い、再生定着用錠剤を作製した。

【0084】

比較液体処理剤の調製

比較現像液処方(1リットル処方)

Part-A

水酸化カリウム	37.5g
亜硫酸カリウム(50%溶液)	190g
DTPA・5Na	5.0g
炭酸水素ナトリウム	11g
5-メチルベンゾトリアゾール	0.1g
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	0.02g
1,4-ジヒドロキシベンゼンまたは例示化合物1-1	30g

Part-B



13	14
氷酢酸	14 g
トリエチレングリコール	15 g
1-フェニル-3-ピラゾリドン	1.8 g
5-ニトロインダゾール	0.03 g
スターター液処方 (1リットル処方)	
氷酢酸	120 g
臭化カリウム	225 g
水を加えて	1.0リットルに仕上げる
比較定着液処方 (1リットル処方)	
Part-A	
チオ硫酸アンモニウム (70wt/vol%)	333 g
亜硫酸ナトリウム	6 g
酢酸ナトリウム・3水塩	25 g
クエン酸ナトリウム	2.8 g
グルコン酸	3.9 g
1-(N,N-ジメチルアミノ)-エチル-5-メルカプトテトラゾール	1 g
Part-B	
硫酸アルミニウム・18水塩	44 g

上記の現像剤、定着剤を用いて、以下の方法で現像液及び定着液のスタート液を調製した。

#### 【0085】比較液体現像液の調製

比較現像液の調製は、水にPart-A、Part-Bを同時添加し、攪拌溶解しながら水を追加し1リットルに仕上げ、氷酢酸又は水酸化カリウムでpHを10.40に調整し比較現像液とした、また比較現像補充液もこれを用いた。

【0086】この現像液1リットル当たり20mlのスターター液を添加し、pHを10.26に調整して使用液とした。

#### 【0087】比較液体定着液の調製

比較定着液の調製は、水にPart-A、Part-Bを同時添加し、攪拌溶解しながら水を加えて1リットルに仕上げ、硫酸と水酸化ナトリウムを用いてpHを4.4に調整しこれを比較定着液とした。また比較定着補充液もこれを用いた。

#### 【0088】処理安定性の評価

現像処理開始 (ランニング開始) 時には再生現像剤1236個を図1記載の処理液回収装置で蒸留回収した水に溶解、希釈して16.5リットルに調製した。

【0089】現像液に対してスターター330mlを添加した液をスタート液として現像槽を満たし、定着槽には前記再生定着剤用錠剤1875個を現像液同様に蒸留回収した水に溶解、希釈して16.5リットルに調製し、定着槽に満たしてスタート状態とし、更に現像溶解槽及び定着溶解槽の各々に再生現像剤、再生定着剤で調製した補充液を満たして処理を開始した。スターターを添加した現像液のpHは10.00であった。

【0090】医療用X線フィルムSG-R (コニカ

(株) 製) に現像処理後の光学濃度が1.0となるよう

に露光を施し、4ツ切りサイズ (245mm×305mm) 1500枚を用いてランニングを行った。ランニングには自動現像機TCX-201 (コニカ (株) 社製) を使い渡りラック洗浄機構に用いる洗浄水を蒸留回収水を使って処理条件は前記同様にランニング処理後、センシトメリー試験を行い処理変動を評価した。

【0091】比較処理法としては、前記固体処理剤を用いたランニング処理条件と同一にしてランニング処理した液体処理剤、該液体処理剤を用いた処理廃液から銀イオン及びハロゲンイオンのみを除いた液に処理剤の消費した量を補填した液体処理剤及び固体処理剤を用いた。

【0092】〔センシトメリー〕蛍光増感紙SRO-250 (コニカ (株) 社製) で挟み、管電圧90kVp, 20mAで0.05秒のX線を照射し、距離法にセンシトメリーカーブを作成し感度、カブリ及びガンマ (カブリ+0.25~カブリ+2.0の平均ガンマ) を求めた。感度の値はカブリ+1.0の濃度を得るのに必要なX線量の逆数として求めた。処理開始時の感度を100とした場合の相対感度で表した。

#### 【0093】残留銀の評価

上記フィルムを未露光のまま上記処理を行い、残留銀評価液 (硫化ナトリウム $2.6 \times 10^{-3}$ モル/1リットル水溶液) をフィルム乳剤面側に滴下し、3分間放置後、滴下液を拭き取り常温、常湿下で15時間放置し、滴下液を滴下した部分としない部分を光電濃度計PDA-65 (コニカ (株) 製) で、分光フィルター436±10nmの干渉フィルターを用いて透過ブルー光濃度を測定し、その差を残留銀の程度として。測定値の大きいほどフィルム中に残留銀が多く定着性が優れないことを示す。

【0094】これらの評価結果をまとめて表3に示す。

【0095】

【表 3】

試料	処 理 剤	処理液の調液水	渡りラック洗浄水	感度	ガンマ	カブリ濃度	残留銀	備考
1	液体処理剤	水道水	水道水	100	2.85	0.04	0.017	比較
2	再生液体処理剤	水道水	水道水	90	2.80	0.00	0.040	比較
3	固体処理剤	水道水	水道水	103	2.86	0.03	0.015	比較
4	再生固体処理剤	回収水	回収水	100	2.85	0.05	0.018	本発明

【0096】表3から、再生固体処理剤を用いても処理性能がほとんど変動しないことが明らかである。

【0097】

【発明の効果】本発明により、現像および定着廃液を粉末化して再生することにより、従来の希釈廃液を再生する方法に比して処理安定性が高く、感度、カブリなどに変動がなく、センチメートル性能に優れている。また、廃液の運送、保管等の経済効果に加えて環境汚染の防止、資源保護などに著しく寄与する効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いた処理液回収装置の概念図である。

【符号の説明】

- 1 処理廃液受槽
- 2 電解装置
- 3 一次再生液槽

- 4 電気透析装置
- 5 二次再生液槽
- 6 ポンプ
- 7 輸送管
- 8 バルブ
- 9 加熱管
- 10 蒸発管
- 11 真空ポンプ
- 12 冷却管
- 13 脱気管
- 14 クーリングタワー
- 15 受水槽
- 16 熱源
- 17 粉体輸送管
- 18 再生処理剤粉末受槽

【図 1】

